

ANSWER 48 OF 59 CA COPYRIGHT 2004 ACS on STN

AN 134:282099 CA

TI Method for preparing stable dispersions of metal oxide nanoparticles and for making fibers coated with said oxides, and resulting fibers, and articles based on the fibers

IN Ripert-Boyer, Valerie; Rouif, Sophie; Sannejan, Philippe; Dejean, Emmanuel

PA Tedeco S.A., Fr.

SO PCT Int. Appl., 33 pp.

CODEN: PIXXD2

DT Patent

LA French

FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	WO 2001025367	A1	20010412	WO 2000-FR2760	20001004
	W: CA, JP, US				
	RW: AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE				
	FR 2799392	A1	20010413	FR 1999-12660	19991006
PRAI	FR 1999-12660	A	19991006		
AB	The invention concerns a method for preparing stable dispersions in an aqueous or				

optionally in an alc. medium of metal oxide elementary particles. The invention is characterized in that it involves synthesizing said metal oxide by hydrothermal synthesis, which consists in: starting with a precursor, preferably a salt, of said metal, precipitating its hydroxide in acid

or basic medium; then placing the hydroxide in a closed chamber where the pressure is increased, to form the corresponding metal oxide; then recovering a dry powder of very fine size distribution which is dispersed in an aqueous or optionally an alc. medium. The invention is in particular applicable to a conductive transparent oxide, used on its own or mixed with several oxides such as tin, antimony, indium or optionally cadmium oxides. The invention is useful for making antistatic fibers, yarns and **textiles**, sensors, highly sensitive detectors such as gas detectors, anti-UV screens, optical products such as special glasses, treated antistatic films.

RE.CNT 6 THERE ARE 6 CITED REFERENCES AVAILABLE FOR THIS RECORD

ALL CITATIONS AVAILABLE IN THE RE FORMAT

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①⑪ N° de publication : 2 799 392

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national : 99 12660

⑤① Int Cl⁷ : B 01 F 3/12, B 01 J 13/00, D 06 M 11/36

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 06.10.99.

③① Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 13.04.01 Bulletin 01/15.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥① Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : TEDECO Société anonyme — FR.

⑦② Inventeur(s) : RIPERT BOYER VALERIE, ROUIF
SOPHIE, SANNEJAN PHILIPPE et DEJEAN EMMA-
NUEL.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : CABINET M RICHEBOURG.

⑤④ NOUVEAU PROCEDE DE PREPARATION DE DISPERSIONS STABLES DE NANOPARTICULES D'OXYDES METALLIQUES, ET DE FABRICATIONS DE FIBRES REVETUES PAR CES OXYDES, ET FIBRES ET ARTICLES AINSI OBTENUS.

⑤⑦ Procédé de préparation de dispersions aqueuses ou éventuellement dans un milieu alcoolique, stables, de particules élémentaires d'oxydes métalliques, caractérisé en ce qu'on synthétise l'oxyde métallique considéré par synthèse hydrothermale, qui consiste à partir d'un précurseur, de préférence un sel, du métal considéré, à faire précipiter son hydroxyde en milieu acide ou basique, puis à placer l'hydroxyde dans une enceinte fermée où l'on élève la pression, pour former l'oxyde métallique correspondant, après quoi on récupère une poudre sèche de très fine granulométrie que l'on redisperse dans un milieu aqueux ou éventuellement un milieu alcoolique.

Application notamment à un oxyde transparent conducteur ou « OTC », employé seul ou en mélange de plusieurs tels oxydes comme d'étain, d'antimoine, d'indium, ou éventuellement de cadmium.

Applications à la fabrication de fibres, fils et masses ou surfaces textiles antistatiques, capteurs, détecteurs de haute sensibilité comme certains détecteurs de gaz, écrans anti-UV, produits d'optique tels que certains verres spéciaux, films traités antistatique.

FR 2 799 392 - A1



**Nouveau procédé de préparation de dispersions stables de
nanoparticules d'oxydes métalliques, et de fabrications de fibres
revêtues par ces oxydes, et fibres et articles ainsi obtenus.**

5 La présente invention concerne le secteur technique des dispersions
aqueuses ou éventuellement alcooliques, stables, de particules ultrafines
d'oxydes métalliques, c'est à dire de dispersions aqueuses ou
éventuellement alcooliques de particules d'oxydes de dimension
10 nanométrique ou « nanoparticules » (de l'ordre de 10 à 200 nm, de
préférence 10 à 50 ou 100 nm).

La présente invention concerne également le secteur technique des fibres,
fils, textiles et articles de toutes sortes fabriqués à partir de fibres ou de fils,
présentant des propriétés améliorées par un traitement par de tels oxydes,
et notamment des fibres conductrices de l'électricité, notamment statique,
15 améliorées.

En ce qui concerne les dispersions aqueuses (c'est à dire dans l'eau ou dans
un milieu aqueux) ou dans un alcool d'oxydes métalliques particulièrement
intéressants dans certaines industries et « nouvelles technologies », qui sont
(dans le domaine de la conduction électrique, et comme le sait l'homme de
20 métier) les oxydes capables d'induire un effet de conduction électrique ou de
renforcer un tel effet de conduction électrique, comme (à titre préférentiel mais
non limitatif, comme le comprendra l'homme de métier) l'étain Sn, l'antimoine
Sb ou l'indium In ou encore le cadmium Cd, les techniques actuelles ne
permettent pas de préparer des dispersions aqueuses de nanoparticules
25 d'oxydes de tels métaux, qui soient stables c'est à dire qui ne sédimentent
pas notablement durant une période d'au moins un mois environ, période qui
correspond aux besoins de l'industrie.

On conçoit en effet qu'il n'est pas possible de commercialiser des
dispersions instables, pour deux raisons fondamentales :

30 - d'une part, l'utilisateur final serait contraint de redisperser le produit
avant utilisation, avec des contraintes et des surcoûts évidents ;

- d'autre part, et surtout, cette redispersion serait inefficace car les particules très fines en question, lorsqu'elles sédimentent, forment des agglomérats qu'il est ensuite très difficile de redisperser à l'état de fines particules individuelles. Le produit redispersé comporte donc toujours des agglomérats de différentes dimensions, qui ne conviennent absolument pas aux objectifs industriels, et notamment pas dans les techniques de pointe.

Il existe pourtant un besoin très important et bien identifié de telles dispersions stables de fines particules. Leurs utilisations dans l'industrie concernent entre autres les revêtements de plaques de verre ou d'autres supports pour obtenir des effets optiques ou antistatiques, la fabrication de capteurs extrêmement sensibles ou « nanocapteurs » (pour la détection très sensible de certains gaz notamment), et le revêtement de fibres et de surfaces textiles ou de type textile, et autres applications connues de l'homme de métier ou qui le deviendraient dans le domaine des nouvelles technologies ou des technologies avancées.

On sait en effet que des fibres revêtues de couches de tels oxydes métalliques présentent des propriétés antistatiques nettement améliorées. Pour fixer un ordre de grandeur, il est possible d'indiquer qu'une fibre non traitée présente une résistance à la conduction de l'électricité qui est de l'ordre de $10 \exp. 12$ ohms/cm sur un brin. Une fibre traitée par les méthodes et techniques actuelles peut voir sa résistance tomber à $10 \exp. 8$ ohms/cm environ, sur un brin, mais avec certains inconvénients sérieux.

Pour supprimer les phénomènes d'électricité statique dans les articles textiles tels que revêtements de sol ou murs, vêtements, on incorpore à des fils ou fibres naturellement isolantes, utilisées pour la fabrication de ces articles, une quantité variable de fils ou fibres conductrices de l'électricité.

Dans le brevet français n° 2 181 482, est revendiqué un procédé de fixation de composés métalliques sur des articles textiles en polymères synthétiques selon lequel on soumet lesdits articles à l'action de l'acide sulfhydrique sous pression ou à celle d'une solution aqueuse d'un composé soufré comportant un atome de soufre réactif puis ensuite à l'action d'une solution aqueuse d'un sel métallique, de préférence un sel de cuivre.

Dans l'addition n° 2 264 892 au brevet français précédemment cité, il est prévu un perfectionnement au procédé revendiqué dans la demande principale selon lequel le traitement par sel cuivrique est effectué en présence d'un gonflant de la matière traitée, de préférence un polyphénol.

- 5 Ce procédé a donné de bons résultats industriels, toutefois, il a été constaté qu'en atmosphère humide et en présence d'air, lors du stockage ou de l'utilisation, les fils et fibres traités ne donnaient pas entièrement satisfaction, leur résistance électrique augmente au cours du temps jusqu'à ce que les produits traités ne remplissent plus leur rôle conducteur. Par ailleurs lors de
- 10 leur transformation, les fils et fibres traités sont soumis à des contraintes mécaniques, des frottements pouvant conduire à des ruptures en surface du dépôt de sel métallique. Autres causes de la diminution potentielle de leurs propriétés conductrices sont les traitements de nettoyages, de lavage, auxquels les articles finis contenant ces fils et fibres sont soumis.
- 15 Le brevet FR 2 485 577 a pour objet des textiles, de préférence des fils et fibres, à base de polymères synthétiques, à propriétés conductrices permanentes, caractérisés en ce qu'ils présentent en surface une couche continue régulière constituée pour au moins 3 % de sulfure de cuivre fixé, dont la composition est telle que le rapport atomique $\frac{Cu}{S}$ soit compris entre
- 20 1,5 et 2, de préférence supérieur à 1,7, et dont le rapport $\frac{R}{R_0}$, R étant la résistance électrique après 400 heures de vieillissement en atmosphère maintenue à 70 % d'humidité relative et 60°C de température, R_0 étant la résistance initiale du textile traité, est compris entre 1 et 10.
- 25 Une autre caractéristique des fibres traitées réside dans leur coloration. On sait produire, dans l'art antérieur, des fibres rendues antistatiques par l'utilisation de carbone ou de sels métalliques, mais qui sont ainsi rendues très foncées à noires. Ceci ne présente pas obligatoirement un inconvénient grave dans certaines applications industrielles, comme des filtres ou analogues, mais devient un inconvénient rédhibitoire dans d'autres applications comme les
- 30 moquettes, les tapis, les vêtements ou tissus à usage domestique, hospitalier, les vêtements de laboratoire, et analogues.

L'industrie a réalisé de nombreuses tentatives pour améliorer cet état de fait.

On connaît ainsi le brevet WO 97 38041 dont un objectif est la stabilisation de dispersions d'oxydes, ce qui confirme bien l'existence d'un problème sérieux à ce niveau. Ce document enseigne une stabilisation par greffage de siloxane à la surface des particules. Les oxydes considérés sont TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , ZnO , Fe_3O_4 , et SiO_2 . Des métaux comme l'étain, l'antimoine, l'indium ou le cadmium ne sont pas considérés. Les tailles de particule en cause ne sont pas mentionnées. Par ailleurs, la stabilité n'excède pas quelques minutes avant que la dispersion sédimente, et de plus le produit reste coloré.

On connaît encore le brevet EP 0 776 524 (Du Pont) qui enseigne une synthèse d'oxydes métalliques (poudres et revêtements conducteurs à base d'oxyde d'étain) par précipitation de sels de métaux en milieu basique puis calcination des poudres à 800 °C.

On connaît également le brevet WO 98 20 502 (Du Pont) qui présente le même genre d'enseignement en relation avec un oxyde d'étain dopé à l'antimoine (en fait, dopé à l'oxyde d'antimoine).

Le brevet WO 98 20 501 (Du Pont) décrit une synthèse analogue à celle du EP 0 776 524, pour préparer des poudres conductrices d'oxyde d'étain dopées à l'oxyde d'antimoine.

Le brevet EP 0 839 218 (Libbey Owens) décrit un procédé de préparation par dépôt en phase chimique vapeur (« CVD »).

Le brevet EP 0 870 002 (Monsanto) décrit l'influence du dopant (antimoine, niobium) sur les propriétés électrochromes.

Enfin, le brevet WO 98 13 427 (Southwest Res. Inst.) décrit des nanoparticules pour produire des filtres protecteurs contre le rayonnement ultraviolet.

Des tentatives intéressantes ont encore été réalisées par les brevet suivants.

Le brevet EP 0 341 554 (BASF) décrit des filaments conducteurs visant à remplacer les fibres au carbone qui sont noires. Ce document enseigne le dépôt en surface de certains oxydes, mais de dimension importante de particule, de l'ordre de 0,5 micron ou 500 nm. En fait, ce document utilise un mélange de deux poudres conductrices, l'une de granulométrie moyenne de 0,5 à 2 microns, et la seconde de moins de 0,5 micron, déposées à l'aide d'un liant. Les deux poudres sont à base d'oxyde d'antimoine et d'étain. L'origine ni le procédé de synthèse ou de préparation des poudres ne sont décrits. La seconde poudre n'est pas exemplifiée, en ce qui concerne sa dimension de particules. Il semble que ce document décrive des fibres conductrices incolores, mais à l'aide de grosses particules de deux types différents et déposées en couche épaisse de 0,5 à 10 microns, ce qui ne paraît pas être utilisable dans l'industrie (décollement de la couche, trop épaisse). A titre comparatif, des fibres antistatiques revêtues de sulfure de cuivre, comme dans le brevet précité FR 2 485 577 présentent une épaisseur de sulfure de seulement 0,2 micron.

On connaît par ailleurs des techniques concernant la « synthèse hydrothermale » de poudres métalliques.

Le brevet EP 0 844 020 décrit ainsi une pulvérisation de particules dans le cadre d'une réaction hydrothermale pour obtenir des poudres d'oxydes d'aluminium, de zirconium, de chrome, de hafnium et de titane.

Le brevet EP 0 783 921 décrit un procédé et un appareil pour réaliser des synthèses hydrothermales en continu.

Enfin, le brevet WO 97 15 526 (Du Pont) décrit la préparation de poudres ultrafines d'oxydes métalliques par synthèse hydrothermale, avec une application au TiO_2 dopé notamment à l'oxyde d'étain, pour une utilisation comme écran anti UV. Cependant, ce document utilise une étape de traitement thermique à 500 °C et ne passe pas par une étape de dispersion des particules.

On connaît également une technologie selon laquelle on prépare dans une première étape un noyau d'étain recouvert d'oxyde, que l'on calcine pour donner du SnO_2 pur. Cette technique présente cependant l'inconvénient

sérieux de la calcination, qui conduit à des agglomérations ; les particules finales ne sont alors plus dispersibles ou bien ne sont pas dispersibles en particules élémentaires du type nanoparticules. Les propriétés de conductivité électriques conférées à des fibres ne sont pas non plus satisfaisantes.

De plus, on connaissait aussi la synthèse hydrothermale pour la fabrication d'émaux ou de cristaux artificiels. On a su ainsi synthétiser de l'oxyde de zirconium ZrO_2 .

Comme on le sait, la synthèse hydrothermale consiste à partir d'un sel du métal considéré, à faire précipiter son hydroxyde en milieu acide ou basique, puis à placer l'hydroxyde dans une enceinte fermée où l'on élève la pression. Il se produit un déplacement d'équilibre de la réaction chimique vers la formation de l'oxyde.

L'industrie a donc recherché depuis longtemps à améliorer certaines propriétés de fibres textiles, notamment leurs propriétés électriques, en traitant ou recouvrant ces fibres par divers procédés ou compositions.

Un problème particulier réside dans le traitement des fibres visant à leur conférer des propriétés antistatiques, et donc à leur conférer une résistance électrique aussi faible que possible.

Un des problèmes à résoudre est en outre de conserver au procédé un coût faible de mise en œuvre industrielle, tout en obtenant de bonnes propriétés anti-statiques, et notamment une bonne stabilité de ces propriétés au cours du temps, au lavage et sous divers traitements physiques et chimiques, etc..., connus de l'homme du métier.

Comme indiqué ci-dessus, on connaît des fibres chargées ou recouvertes de particules de carbone ou de sels métalliques, qui présentent l'inconvénient économique ou commercial sérieux de présenter une coloration foncée ou noire.

On connaissait également des fibres traitées par certains sels métalliques, certes de coloration moins marquées, comme par exemple celles traitées avec des sels d'argent qui confèrent une coloration gris moyen, donc encore inacceptable dans de nombreuses industries, et très onéreuses.

- 5 On connaissait également dans l'art antérieur des oxydes transparents conducteurs ou « OTC » présentant notamment des applications en matière d'optique.

On connaissait également une voie dite « sol-gel » de synthèse dans laquelle on part de l'alcoxyde que l'on dépose sur le support, puis on monte
10 en température jusqu'à obtention de l'oxyde. l'inconvénient de cette méthode est que, lorsque le support consiste en une fibre textile, elle ne supporte pas la température beaucoup trop élevée du traitement thermique.

Il existe donc un besoin bien identifié pour une technologie visant à synthétiser des oxydes métalliques de telle manière que, contrairement à
15 certaines méthodes de l'art antérieur, la poudre sèche obtenue soit constituée de très fines particules, de préférence des nanoparticules, capables d'être parfaitement redispersées dans un milieu aqueux ou éventuellement alcoolique (c'est à dire redispersées sous forme des particules élémentaires, sans formation d'agglomérats, et de manière stable, c'est à dire sans
20 sédimentation notable sur la période d'utilisation industrielle).

L'invention propose un **procédé de préparation de dispersions** aqueuses ou éventuellement alcooliques, stables, de particules élémentaires d'oxydes métalliques, caractérisé en ce qu'on synthétise l'oxyde métallique considéré par synthèse hydrothermale, qui consiste à partir d'un précurseur,
25 de préférence un sel, du métal considéré, à faire précipiter son hydroxyde en milieu acide ou basique, puis à placer l'hydroxyde dans une enceinte fermée où l'on élève la pression, pour former l'oxyde métallique correspondant, après quoi on récupère une poudre sèche de très fine granulométrie que l'on redisperse dans un milieu aqueux ou éventuellement alcoolique.

- 30 Selon un mode de réalisation préféré, les précurseurs possibles sont choisis parmi les suivants, dans l'ordre décroissant de préférence :

- chlorures
- éventuellement nitrates, bromures, oxalates
- très éventuellement fluorures, sulfates, phosphates.

5 Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, le précurseur est un chlorure métallique, comme le chlorure d'étain (IV) SnCl_4 ou d'étain (II) SnCl_2 , ou un chlorure d'indium, d'antimoine ou éventuellement de cadmium.

Selon un mode de réalisation moins préféré, le sel de métal précurseur sera choisi parmi les nitrates, les bromures et les oxalates.

10 Selon un mode de réalisation encore moins préféré, le sel de métal précurseur sera choisi parmi les fluorures, les sulfates et les phosphates.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, l'oxyde métallique est un oxyde transparent conducteur ou « OTC » (c'est à dire conducteur par nature et déposé en couche suffisamment mince pour être incolore), employé seul ou en mélange de plusieurs tels oxydes.

15 Selon un mode de réalisation particulier, l'oxyde métallique est un oxyde transparent conducteur ou « OTC » d'étain, d'antimoine ou d'indium ou de cadmium.

20 Selon un mode de réalisation particulier, l'oxyde métallique est un oxyde transparent conducteur ou « OTC » d'étain, d'antimoine ou d'indium ou de cadmium, dopé par un oxyde d'étain, d'indium ou d'antimoine ou de cadmium.

Selon un mode représentatif de réalisation de l'invention, mais non limitatif, le taux de dopage (% molaire du métal dopant / (métal dopant + métal dopé)) est compris entre environ 1 et 20 %, de préférence entre 1 et 10 %.

25 L'homme de métier saura adapter ces valeurs aux cas particuliers.

Selon un mode de réalisation particulier, l'oxyde métallique se présente sous la forme de nanoparticules (env. 10 à env. 200 nm, de préférence 10 à 50 ou 100 nm).

5 Selon un mode de réalisation particulier, ledit procédé comporte au moins une opération de centrifugation et de dialyse

Selon un mode de réalisation particulier, ledit procédé comporte une étape de mise en dispersion.

10 Selon un mode de réalisation particulier, ledit procédé comporte une étape de mise en dispersion comportant une étape de traitement par un acide ou une base.

Selon un mode de réalisation particulier, ledit procédé comporte une étape de mise en dispersion comportant au moins une opération de traitement par un dispersant.

15 De manière préférée, on utilisera comme dispersant un aminosilane, et tout particulièrement le 3-aminopropyltriméthoxysilane, ou encore le 3-aminopropyltriéthoxysilane ou la N - (3 - (triméthoxysilyl) propyl) éthylènediamine ou la N - (3 - (triméthoxysilyl) propyl) diéthylènetriamine, ou le 2 - méthylaminoéthanol ou un composé techniquement équivalent que saura distinguer l'homme de métier.

20 Notamment, et à titre non limitatif, les silanes précités donnent des résultats tout à fait excellents avec l'oxyde d'étain pur ou l'oxyde d'étain dopé à l'indium.

25 La proportion d'aminosilane, notamment de 3-aminopropyltriméthoxy- ou -éthoxysilane est comprise entre environ 20 g et 100 g de silane pour 100 g d'oxyde, de préférence entre environ 20 g et 70 g de silane pour 100 g d'oxyde.

Ces proportions sont notamment excellentes pour l'oxyde d'étain pur ou dopé à l'indium.

Selon un mode de réalisation particulier, ledit procédé comporte de plus une étape de mise en dispersion comportant une étape de traitement par un acide ou une base.

- 5 Selon un mode de réalisation particulier, ledit procédé comporte de plus une étape de mise en dispersion comportant une étape préalable de traitement par un acide ou une base.

Selon un mode de réalisation particulier, ledit procédé comporte de plus une étape de mise en dispersion comportant une étape postérieure de traitement par un acide ou une base.

- 10 Selon un mode de réalisation particulier et non limitatif, on ajuste le pH de la dispersion, lorsque cette étape de dispersion n'est pas réalisée au moyen d'un acide ou d'une base, à une valeur comprise entre environ 1 et environ 3.

- 15 L'homme de métier saura sélectionner le dispersant le mieux approprié, ainsi que les conditions de traitement acide ou basique, à la lecture de la présente description, de ses connaissances propres en matière de répulsion de particules entre elles, et au besoin de quelques essais simples de routine.

- 20 L'invention concerne également un **procédé de traitement de supports industriels**, comme les fibres, les fils, le verre, les matières plastiques, les surfaces et masses textiles, et analogues qui seront apparents à l'homme de métier, caractérisé en ce qu'il comporte au moins une étape de mise en contact dudit support avec une dispersion fine et stable d'oxyde métallique telle qu'obtenue ci-dessus.

- 25 Par « fine et stable », on désigne dans toute la présente demande une dispersion de particules très fines d'oxyde métallique dans un milieu aqueux ou éventuellement alcoolique, notamment d'OTC, notamment de nanoparticules, qui ne sédimente et ne s'agglomère pas de manière notable durant la durée de vie industrielle usuelle de ladite dispersion, soit durant au moins un mois environ.

En particulier, l'invention concerne un procédé de traitement de supports pour des pièces ou équipements ou éléments ayant, ou destinés à, une application dans le domaine général de l'antistatique, de l'optique, de la catalyse, des nanoconducteurs, et applications qui seront apparentes à l'homme de métier, caractérisé en ce qu'il comporte au moins une étape de mise en contact dudit support avec une dispersion fine et stable d'oxyde métallique transparent conducteur OTC telle qu'obtenue ci-dessus.

En particulier encore, l'invention concerne un procédé de traitement d'un support comprenant des ou constitué de fibres textiles naturelles, artificielles ou synthétiques, ou encore de fibres de verre et analogues, et / ou de fils obtenus à partir de ces fibres et éventuellement d'autres fibres et/ou d'autres fils, caractérisé en ce qu'il comporte au moins une étape de mise en contact dudit support avec une dispersion fine et stable d'oxyde métallique telle qu'obtenue ci-dessus.

En particulier encore, l'invention concerne un procédé de traitement d'un support comprenant des ou constitué de fibres textiles naturelles, artificielles ou synthétiques, ou encore de fibres de verre et analogues, et / ou de fils obtenus à partir de ces fibres et éventuellement d'autres fibres et/ou d'autres fils, caractérisé en ce qu'il comporte au moins une étape de mise en contact dudit support avec une dispersion fine et stable d'oxyde métallique transparent conducteur OTC telle qu'obtenue ci-dessus.

En particulier, l'invention concerne un procédé de traitement d'un support comprenant des ou constitué de fibres textiles naturelles, artificielles ou synthétiques, ou encore de fibres de verre et analogues, et / ou de fils obtenus à partir de ces fibres et éventuellement d'autres fibres et/ou d'autres fils, caractérisé en ce qu'il comporte au moins une étape de mise en contact dudit support avec une dispersion dans un milieu aqueux ou éventuellement alcoolique, fine et stable, d'oxyde métallique à une concentration d'oxyde comprise entre 0,5 et 25 % en poids, de préférence entre 0,5 et 15% en poids par rapport au poids total de la dispersion.

L'invention concerne notamment la mise en œuvre de ce procédé pour conférer des propriétés antistatiques à des fibres naturelles, artificielles ou synthétiques, ou encore de fibres de verre et analogues, ou à des fils

obtenus à partir de ces fibres et éventuellement d'autres fibres et/ou d'autres fils, et notamment sans leur conférer une coloration dommageable commercialement, auquel cas on sélectionnera l'emploi des dispersions d'OTC.

5 On citera notamment des fibres :

- synthétiques comme le polyamide 6, le polyamide 6,6 et les polyesters, ainsi que le polypropylène et le polyéthylène, les aramides, les acryliques, les chlorofibres
- artificielles comme la viscose ou l'acétate
- 10 - naturelles comme le coton
- et les fibres de verre ou analogues,

ainsi que les fils obtenus à partir de ces fibres éventuellement en mélange entre elles et/ou éventuellement en mélange ou en combinaison avec d'autres fibres et/ou d'autres fils.

15 Dans toute la présente demande, y compris les revendications, le terme « fibres » peut désigner également, même sans mention expresse, les fils qui viennent d'être précisés. L'homme de métier saura apprécier le contexte et la nature des fils envisageables.

20 L'invention concerne encore les **dispersions** dans un milieu aqueux ou éventuellement alcoolique, fines et stables, d'oxyde métallique telles que définies ci-dessus et/ou telles qu'obtenues par les procédés décrits ci-dessus.

Ces dispersions sont des produits industriels nouveaux de par leurs propriétés de finesse et de stabilité, impossibles à obtenir jusqu'à ce jour.

25 L'invention concerne en particulier les dispersions dans un milieu aqueux ou éventuellement alcoolique, fines et stables, d'oxyde métallique telles que

définies ci-dessus et/ou telles qu'obtenues par les procédés décrits ci-dessus, à une concentration d'oxyde comprise entre 0,5 et 25 % en poids, de préférence entre 0,5 et 15% en poids par rapport au poids total de la dispersion.

- 5 L'invention concerne encore tous les **produits ou articles industriels** caractérisés en ce qu'ils ont été fabriqués par un procédé tel que décrit ci-dessus, c'est à dire qui comporte au moins une étape de mise en contact dudit support avec une dispersion fine et stable d'oxyde métallique telle qu'obtenue ci-dessus.
- 10 On citera à titre non limitatif les fibres, fils, filtres industriels et de manière générale toutes masses ou surfaces, tissés, tricotés, non-tissés, mats de fibres etc.... fabriqué(e)s en totalité ou en partie à l'aide de fibres traitées selon l'invention, ainsi que les fibres elles mêmes, notamment les fibres antistatiques, notamment encore les fibres antistatiques non colorées, et les
- 15 vêtements et produits analogues fabriqués à l'aide de ces fibres, ou comportant au moins en partie de telles fibres.

De manière tout à fait surprenante, on obtient des fibres de très bonne qualité antistatique et dont les propriétés anti-statiques sont au moins aussi stables que celles de l'art antérieur.

- 20 Eventuellement, pour certaines applications spécifiques, les fibres peuvent n'être traitées que partiellement, c'est à dire afin de n'obtenir que des caractéristiques antistatiques partielles ou réduites.

- On peut aussi combiner le procédé selon l'invention avec d'autres procédés de traitement des fibres, qui soient compatibles, comme saura le reconnaître
- 25 l'homme de métier.

- On citera encore les fibres et surfaces ou masses textiles antistatiques, vêtements, tissus, non tissés, vêtements spéciaux ou textiles ou non tissés spéciaux, notamment de laboratoire, capteurs, les détecteurs de haute sensibilité comme certains détecteurs de gaz, les écrans anti-UV, les produits
- 30 d'optique tels que certains verres spéciaux, les films traités antistatique, et produits analogues.

L'invention concerne encore de manière générale les **fibres et produits ou articles industriels** comme les fils, filtres industriels et de manière générale toutes masses ou surfaces, tissés, tricots, non-tissés, mats de fibres etc.... fabriqué(e)s en totalité ou en partie à l'aide de fibres traitées selon l'invention, caractérisé(e)s en ce qu'ils présentent une résistance électrique linéaire sur brin de l'ordre de 10 exp. 8 ohms/cm, sans présenter les inconvénients de l'art antérieur, notamment sans présenter de coloration intempestive.

L'invention concerne encore de manière générale les **fibres et produits ou articles industriels** comme les fils, câbles, filtres industriels et de manière générale toutes masses ou surfaces, tissés, tricots, non-tissés, mats de fibres etc.... fabriqué(e)s en totalité ou en partie à l'aide de fibres traitées selon l'invention, caractérisé(e)s en ce qu'ils présentent une résistance électrique linéaire sur brin inférieure à 10 exp. 8 ohms/cm.

L'invention concerne encore de manière générale les **fibres et produits ou articles industriels** comme les fils, filtres industriels et de manière générale toutes masses ou surfaces, tissés, tricots, non-tissés, mats de fibres etc.... fabriqué(e)s en totalité ou en partie à l'aide de fibres traitées selon l'invention, caractérisé(e)s en ce qu'ils présentent une résistance électrique linéaire sur brin inférieure à 10 exp. 8 ohms/cm et de plus ne présentent pas les inconvénients de l'art antérieur, notamment pas de coloration intempestive.

S'agissant de fibres ou de fils ou câbles, l'homme de métier comprendra la notion de résistance électrique linéaire.

S'agissant de produits non linéaires, l'homme de métier comprendra que le produit présente une résistance électrique que l'on peut déterminer ou corréler aisément à partir de la connaissance de la résistance électrique linéaire des fibres ou fils qui composent ces produits, et de caractéristiques du produit comme sa surface, son épaisseur, sa masse, et données analogues.

Les fibres ou fils, ou câbles, et produits ou articles industriels présentant de telles caractéristiques de résistance linéaire, soit de l'ordre des meilleures valeurs obtenues à ce jour, mais sans les inconvénients de l'art antérieur, soit

inférieures aux meilleures valeurs obtenues à ce jour, sont des produits industriels nouveaux en soi, car présentant des caractéristiques différentes de l'art antérieure.

5

EXEMPLES

Exemples de préparation de dispersions et d'oxydes

10 Exemple 1.1

Oxyde d'étain non dopé

Etape de synthèse hydrothermale de l'oxyde

13.5 g de chlorure d'étain (IV) pentahydraté ($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), 9.5 ml de solution d'ammoniaque 32 % et 80 ml d'eau sont placés dans une bombe de minéralisation et portés à 200°C pendant 8 heures. L'oxyde est à ce stade sous la forme d'un précipité de couleur blanche.

Etape de purification de l'oxyde

L'oxyde précipité est purifié en effectuant plusieurs lavages et une étape de dialyse jusqu'à obtention d'un pH neutre et jusqu'à l'élimination quasi-totale des ions chlorures et ammonium.

Etape de dispersion

La dispersion (contenant 5.8 g d'oxyde), alors instable, est amenée à une concentration de 0.5 % en masse. On y ajoute 3.97 g de 3-aminopropyltriméthoxysilane (DYNASYLAN TM AMMO de la Société DEGUSSA – HÜLS). Le pH est ensuite ajusté à une valeur comprise entre 2 et 3 par ajout progressif d'acide chlorhydrique. La dispersion stable obtenue est transparente et de couleur blanche.

La concentration de la dispersion stable peut ensuite être amenée à la valeur voulue.

Exemple 1.2

5 ***Oxyde d'étain dopé indium à un taux de 5 %***

Le protocole est identique à celui de l'**exemple 1.1**, à la différence qu'on introduit dans la bombe de minéralisation :

- 12.0 g de chlorure d'étain (IV) pentahydraté
- 0.4 g de chlorure d'indium (III)
- 10 - 8.6 ml de solution d'ammoniaque 32 %
- 80 ml d'eau.

L'oxyde précipité obtenu est de couleur blanche et la dispersion stable obtenue ensuite est transparente et de couleur blanche.

15 **Exemple 1.3**

Oxyde d'étain dopé indium à un taux de 20 %

Le protocole est identique à celui de l'**exemple 1.1**, à la différence qu'on introduit dans la bombe de minéralisation :

- 7.0 g de chlorure d'étain (IV) pentahydraté
- 20 - 0.9 g de chlorure d'indium (III)
- 5.9 ml de solution d'ammoniaque 32 %
- 70 ml d'eau.

L'oxyde précipité obtenu est de couleur blanche et la dispersion stable obtenue ensuite est transparente et de couleur blanche.

Exemple 1.4***Oxyde d'étain dopé antimoine à un taux de 10 %***Etape de synthèse hydrothermale de l'oxyde

5 10.0 g de chlorure d'étain (IV) pentahydraté ($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), 0.36 g de chlorure d'antimoine (SbCl_3), 8.0 ml de solution d'ammoniaque 32 % et 80 ml d'eau sont placés dans une bombe de minéralisation et portés à 200°C pendant 8 heures.

Etape de purification de l'oxyde

10 L'oxyde précipité est purifié en effectuant plusieurs lavages et une étape de dialyse jusqu'à obtention d'un pH neutre et jusqu'à l'élimination quasi-totale des ions chlorures et ammonium. L'oxyde est à ce stade sous la forme d'un précipité de couleur gris - bleu.

Etape de dispersion

15 La dispersion (contenant 4.3 g d'oxyde), alors instable, est amenée à une concentration de 0.5 % en masse. On y ajoute 2.10 g de 2-méthylaminoéthanol (ALDRICH). Le pH est ensuite ajusté à une valeur proche de 2 par ajout progressif d'acide chlorhydrique. Une solution bleutée est obtenue. La concentration de cette solution peut ensuite être amenée à la valeur voulue.

20

Exemples de dépôts sur fibres et fils :**Exemple 2.1**

25 Du câble de nylon 6,6, de titre 6.7 dtex, a été traité par un bain d'une dispersion d'oxyde d'étain dopé à un taux de 5 % par de l'indium (dispersion de l'exemple 1.2), à une concentration massique de 5 % en oxyde.

Après essorage et séchage à 110°C, l'échantillon est blanc et les brins présentent une résistance linéaire moyenne de $5.6 \cdot 10^8$ Ohms / cm.

30

Exemple 2.2

Le même échantillon de câble que celui cité à l'exemple 2.1 a été traité par un bain d'une dispersion d'oxyde d'étain dopé à un taux de 20 % avec de l'indium (dispersion de l'exemple 1.3), et à une concentration massique de 10 % en oxyde.

Après essorage et séchage à 110°C, l'échantillon est blanc et les brins présentent une résistance linéaire moyenne de $1.2 \cdot 10^8$ Ohms / cm.

Exemple 2.3

Le même échantillon de câble que celui cité à l'exemple 2.1 a été traité par un bain d'une dispersion d'oxyde d'étain dopé à un taux de 20 % avec de l'indium (dispersion de l'exemple 1.3), et à une concentration massique de 5 % en oxyde.

Après essorage et séchage à 110°C, l'échantillon est blanc et les brins présentent une résistance linéaire moyenne de $7.9 \cdot 10^7$ Ohms / cm.

Exemple 2.4

Un échantillon de tricot élaboré à partir d'un monofilament de nylon 6, de titre 22 dtex, a été traité par un bain constitué de la même dispersion que celle de l'exemple 2.2.

Après essorage et séchage à 110°C, le monofilament présente une coloration écrue et une résistance linéaire moyenne de $3.6 \cdot 10^8$ Ohms / cm.

Exemple 2.5

Du fil polyester de 2200 dtex / 400 brins a été traité par un bain d'une dispersion d'oxyde d'étain (dispersion de l'exemple 1.1) à une concentration massique de 5 %.

Après essorage et séchage à 110°C, le fil présente une coloration écrue et une résistance linéaire moyenne de $1.9 \cdot 10^7$ Ohms / cm.

Exemple 2.6

- Le même échantillon de fil polyester que celui cité à l'exemple 2.5 a été traité par un bain d'une dispersion d'oxyde d'étain dopé à un taux de 10 % par de l'antimoine (dispersion de l'exemple 1.4), à une concentration massique de 10 % en oxyde.

Après essorage et séchage à 110°C, le fil présente une coloration bleutée et une résistance linéaire moyenne de $1.4 \cdot 10^9$ Ohms / cm.

- L'homme de métier saura envisager et réaliser les variantes de l'invention qui lui seront directement accessibles, et qui font donc partie également de la présente invention.

REVENDEICATIONS

1 Procédé de préparation de dispersions aqueuses, ou éventuellement dans un milieu alcoolique, stables, de particules élémentaires d'oxydes
5 métalliques, caractérisé en ce qu'on synthétise l'oxyde métallique considéré par synthèse hydrothermale, qui consiste à partir d'un précurseur, de préférence un sel, du métal considéré, à faire précipiter son hydroxyde en milieu acide ou basique, puis à placer l'hydroxyde dans une enceinte fermée où l'on élève la pression, pour former l'oxyde métallique correspondant,
10 après quoi on récupère une poudre sèche de très fine granulométrie que l'on redisperse dans un milieux aqueux ou un milieu alcoolique.

2 Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les précurseurs sont choisis parmi les suivants, dans l'ordre décroissant de préférence :

- chlorures
- 15 - éventuellement nitrates, bromures, oxalates
- très éventuellement fluorures, sulfates, phosphates.

3 Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le précurseur est un chlorure métallique, comme le chlorure d'étain (IV) SnCl_4 ou d'étain (II) SnCl_2 , ou un chlorure d'indium, d'antimoine ou éventuellement de
20 cadmium.

4 Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le sel de métal précurseur est choisi parmi les nitrates, les bromures et les oxalates.

5 Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le sel de métal précurseur est choisi parmi les fluorures, les
25 sulfates et les phosphates.

- 6 Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'oxyde métallique est un oxyde capable d'induire un effet de conduction électrique ou de renforcer un effet de conduction électrique, notamment un oxyde transparent conducteur ou « OTC », employé seul ou en mélange de plusieurs tels oxydes.
- 7 Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que l'oxyde métallique est un oxyde transparent conducteur ou « OTC » d'étain, d'antimoine ou d'indium, ou de cadmium.
- 8 Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 ou 7, caractérisé en ce que l'oxyde métallique est un oxyde transparent conducteur ou « OTC » d'étain, d'antimoine ou d'indium, ou de cadmium, dopé par un oxyde d'étain, d'indium ou d'antimoine, ou de cadmium.
- 9 Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que le taux de dopage (% molaire du métal dopant / (métal dopant + métal dopé)) est compris entre environ 1 et 20 %, de préférence entre 1 et 10 %.
- 10 Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que l'oxyde métallique se présente sous la forme de nanoparticules (env. 10 à env. 200 nm, de préférence 10 à 50 ou 100 nm).
- 11 Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé en ce que ledit procédé comporte une étape comportant au moins une opération de centrifugation et de dialyse.
- 12 Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que ledit procédé comporte de plus une étape de mise en dispersion.
- 13 Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que ledit procédé comporte une étape de mise en dispersion comportant une étape de traitement par un acide ou une base.

- 14** Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisé en ce que ledit procédé comporte une étape de mise en dispersion comportant au moins une opération de traitement par un dispersant.
- 5 **15** Procédé selon la revendication 12 ou 14, caractérisé en ce que ledit procédé comporte une étape de mise en dispersion comportant une étape préalable de traitement par un acide ou une base.
- 16** Procédé selon la revendication 12 ou 14, caractérisé en ce que ledit procédé comporte une étape de mise en dispersion comportant une étape postérieure de traitement par un acide ou une base.
- 10 **17** Procédé selon la revendication 12 ou 14, caractérisé en ce que l'on ajuste le pH de la dispersion à une valeur comprise entre environ 1 et environ 3.
- 18** Procédé selon la revendication 17, caractérisé en ce que on utilise comme dispersant un aminosilane, et tout particulièrement le 3-aminopropyltriméthoxysilane, ou encore le 3-aminopropyltriéthoxysilane ou la N - (3 - (triméthoxysilyl) propyl) éthylènediamine ou la N - (3 - (triméthoxysilyl) propyl) diéthylènetriamine, ou le 2 - méthylaminoéthanol.
- 15 **19** Procédé selon la revendication 18, caractérisé en ce que l'on utilise lesdits silanes avec l'oxyde d'étain pur ou l'oxyde d'étain dopé à l'indium.
- 20 **20** Procédé selon l'une quelconque des revendications 18 ou 19, caractérisé en ce que la proportion d'aminosilane, notamment de 3-aminopropyltriméthoxy- ou -éthoxysilane est comprise entre environ 20 g et 100 g de silane pour 100 g d'oxyde, de préférence entre environ 20 g et 70 g de silane pour 100 g d'oxyde.
- 25 **21** Procédé de traitement de supports industriels, comme les fibres, les fils, le verre, les matières plastiques, les surfaces ou masses textiles, caractérisé en ce qu'il comporte au moins une étape de mise en contact dudit support avec une dispersion fine et stable (c'est à dire une dispersion de particules très fines d'oxyde métallique dans un milieu aqueux ou

éventuellement un milieu alcoolique, notamment d'OTC, notamment de nanoparticules, qui ne sédimente et ne s'agglomère pas de manière notable durant la durée de vie industrielle usuelle de ladite dispersion, soit durant au moins un mois) d'oxyde métallique telle qu'obtenue par un procédé selon

5 l'une quelconque des revendications 1 à 20, éventuellement en combinaison avec d'autres procédés compatibles de traitement des fibres.

22 Procédé selon la revendication 21, caractérisé en ce que ledit support est un support pour des pièces ou équipements ou éléments ayant, ou destinés à, une application dans le domaine de l'optique, de l'antistatique, de

10 la catalyse, des nanocapteurs, et caractérisé en ce qu'il comporte au moins une étape de mise en contact dudit support avec une dispersion fine et stable d'oxyde métallique transparent conducteur OTC telle qu'obtenue par un procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 20.

23 Procédé selon la revendication 21 ou 22, caractérisé en ce que le

15 support est un support comprenant des ou constitué de fibres textiles naturelles, artificielles ou synthétiques, ou encore de fibres de verre et analogues, et / ou de fils obtenus à partir de ces fibres et éventuellement d 'autres fibres et/ou d'autres fils, et caractérisé en ce qu'il comporte au moins une étape de mise en contact dudit support avec une dispersion fine et

20 stable d'oxyde métallique telle qu'obtenue par un procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 20.

24 Procédé selon l'une quelconque des revendications 21 à 23, caractérisé en ce que le support est un support comprenant des ou constitué de fibres textiles naturelles, artificielles ou synthétiques, ou encore de fibres

25 de verre et analogues, et / ou de fils obtenus à partir de ces fibres et éventuellement d 'autres fibres et/ou d'autres fils, et caractérisé en ce qu'il comporte au moins une étape de mise en contact dudit support avec une dispersion fine et stable d'oxyde métallique transparent conducteur OTC telle qu'obtenue par un procédé selon l'une quelconque des revendications 1

30 à 20.

25 Procédé selon l'une quelconque des revendications 21 à 24, caractérisé en ce que le support est un support comprenant des ou constitué de fibres textiles naturelles, artificielles ou synthétiques, ou encore de fibres

de verre et analogues, et/ ou de fils obtenus à partir de ces fibres et éventuellement d 'autres fibres et/ou d'autres fils, et caractérisé en ce qu'il comporte au moins une étape de mise en contact dudit support avec une dispersion dans un milieu aqueux ou éventuellement alcoolique, fine et stable, d'oxyde métallique à une concentration d'oxyde comprise entre 0,5 et 25 % en poids, de préférence entre 0,5 et 15% en poids par rapport au poids total de la dispersion.

26 Application ou mise en œuvre du procédé selon l'une quelconque des revendications 21 à 25 pour conférer des propriétés antistatiques à des fibres naturelles, artificielles ou synthétiques, ou des fibres de verre, et/ ou de fils obtenus à partir de ces fibres et éventuellement d 'autres fibres et/ou d'autres fils, et notamment sans leur conférer une coloration dommageable commercialement, auquel cas on sélectionne l'emploi des dispersions d'OTC.

27 Application ou mise en œuvre selon la revendication 26 à des fibres :

- synthétiques comme le polyamide 6, le polyamide 6,6 et les polyesters, ainsi que le polypropylène et le polyéthylène, les aramides, les acryliques, les chlorofibres
- artificielles comme la viscose ou l'acétate
- naturelles comme le coton
- et les fibres de verre ou analogues.

28 Dispersions dans un milieu aqueux ou éventuellement alcoolique, fines et stables, d'oxyde métallique telles qu'obtenues par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 20.

29 Dispersions dans un milieu aqueux ou éventuellement alcoolique, fines et stables, d'oxyde métallique telles qu'obtenues par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 20, à une concentration d'oxyde

comprise entre 0,5 et 25 % en poids, de préférence entre 0,5 et 15% en poids par rapport au poids total de la dispersion.

5 **30** Produits ou articles industriels caractérisés en ce qu'ils ont été fabriqués par un procédé selon l'une quelconque des revendications 21 à 25, c'est à dire qui comporte au moins une étape de mise en contact dudit support avec une dispersion fine et stable d'oxyde métallique selon l'une quelconque des revendications 28 ou 29.

10 **31** Produits ou articles industriels selon la revendication 30, caractérisés en ce qu'ils consistent en fibres, fils, câbles, filtres industriels et de manière générale toutes masses ou surfaces, tissés, tricotés, non-tissés, mats de fibres fabriqués en totalité ou en partie à l'aide de fibres traitées selon la revendication 25, ainsi que

- les fibres elles mêmes,
- notamment les fibres antistatiques,
- 15 - notamment encore les fibres antistatiques non colorées,
- vêtements et produits analogues fabriqués à l'aide de ces fibres, ou comportant au moins en partie de telles fibres.

20 **32** Produits ou articles industriels selon la revendication 30 ou 31, caractérisés en ce qu'ils consistent en produits dont les fibres ne sont traitées que partiellement, c'est-à-dire afin de n'obtenir que des caractéristiques antistatiques partielles ou réduites.

25 **33** Fibres et fils ou masses ou surfaces textiles antistatiques, vêtements, tissus, non tissés, vêtements spéciaux ou textiles ou non tissés spéciaux, notamment de laboratoire, capteurs, les détecteurs de haute sensibilité comme certains détecteurs de gaz, les écrans anti-UV, les produits d'optique tels que certains verres spéciaux, films, caractérisés en ce qu'ils ont été traités par un procédé selon l'une quelconque des revendications 21 à 25 ou par une dispersion selon l'une quelconque des revendications 28 ou 29.

34 Fibres et produits ou articles industriels comme les fils, filtres industriels et de manière générale toutes masses ou surfaces, tissés, tricots, non-tissés, mats de fibres fabriqué(e)s en totalité ou en partie à l'aide de fibres traitées selon la revendication 25, caractérisé(e)s en ce qu'ils présentent une
5 résistance électrique linéaire de l'ordre de 10 exp. 8 ohms/cm, sur brin et ne présente notamment pas de coloration intempestive.

35 Fibres et produits ou articles industriels comme les fils, filtres industriels et de manière générale toutes masses ou surfaces, tissés, tricots, non-tissés, mats de fibres caractérisé(e)s en ce qu'ils sont fabriqué(e)s en totalité ou en
10 partie à l'aide de fibres traitées par un procédé selon l'une quelconque des revendications 21 à 25 ou par une dispersion selon l'une quelconque des revendications 28 ou 29, et caractérisé(e)s en ce qu'ils présentent une résistance électrique linéaire sur brin inférieure à 10 exp. 8 ohms/cm.

36 Fibres et produits ou articles industriels comme les fils, filtres industriels et de manière générale toutes masses ou surfaces, tissés, tricots, non-tissés, mats de fibres caractérisé(e)s en ce qu'ils sont fabriqué(e)s en totalité ou en
15 partie à l'aide de fibres traitées par un procédé selon l'une quelconque des revendications 21 à 25 ou par une dispersion selon l'une quelconque des revendications 28 ou 29, et caractérisé(e)s en ce qu'ils présentent une
20 résistance électrique linéaire, sur brin inférieure à 10 exp. 8 ohms/cm et notamment pas de coloration intempestive.



RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

2799392

N° d'enregistrement
national

FA 588713
FR 9912660

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	BURGARD, DETLEF ET AL: "Synthesis of nanocrystalline, redispersable antimony-doped SnO ₂ particles for the preparation of conductive, transparent coatings" J. SOL-GEL SCI. TECHNOL. (1998), 13(1/2/3), 789-792 , XP000880416 * page 789, colonne 2 - page 790, colonne 1 *	1-3, 6-10, 12, 13, 21, 22, 28-30, 33	B01F3/12 B01J13/00 D06M11/36
X	FR 2 596 041 A (TAKI CHEMICAL) 25 septembre 1987 (1987-09-25) * exemples 1-5 *	1-3, 6-10, 12, 13, 21, 22, 33	
D, X	WO 97 15526 A (DU PONT) 1 mai 1997 (1997-05-01) * exemples 1-8 *	1, 2, 4, 10, 12, 21, 22, 33	
X	US 5 935 275 A (NASS RUEDIGER ET AL) 10 août 1999 (1999-08-10) * exemples 1-4 *	1, 2, 4, 10, 14	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7) C09K H01B D01F D06M
D, A	EP 0 341 554 A (BASF CORP) 15 novembre 1989 (1989-11-15) * le document en entier *	1-36	
D, A	FR 2 485 577 A (RHONE POULENC TEXTILE) 31 décembre 1981 (1981-12-31) * le document en entier *	1-36	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
12 septembre 2000		Shade, M	
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : antériorité technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>			